

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-190030

(43)Date of publication of application : 21.07.1998

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

H01B 5/14

(21)Application number : 08-351244

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 27.12.1996

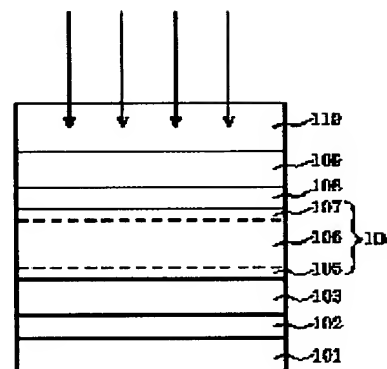
(72)Inventor : NAKAGAWA KATSUMI
IWASAKI YUKIKO

(54) PHOTOVOLTAIC ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photovoltaic element for alleviating decrease of utility efficiency of incident light due to a transparent protective layer or a transparent board by specifying material for constituting two transparent electrode layers, refractive index and film thickness.

SOLUTION: This photovoltaic element sequentially comprises a first transparent electrode layer 108, second transparent electrode layer 109 at an incident side of at least a photovoltaic layer 104, and a transparent protective layer 110 or a transparent board to the incident light. For a wavelength λ having high sensitivity at the element, n of the layer 108 is 2.2 or more, thickness of the layer 108 is $\lambda/4n$, and the layer 109 is made of GaInbO_c (a, b, c indicate positive numbers). Thus, the element for alleviating decrease of utility efficiency of incident light due to the layer 110 or transparent board is obtained. Particularly, novel material is used as the layers 108, 109 to obtain the element having high conversion efficiency.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-190030

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	F
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

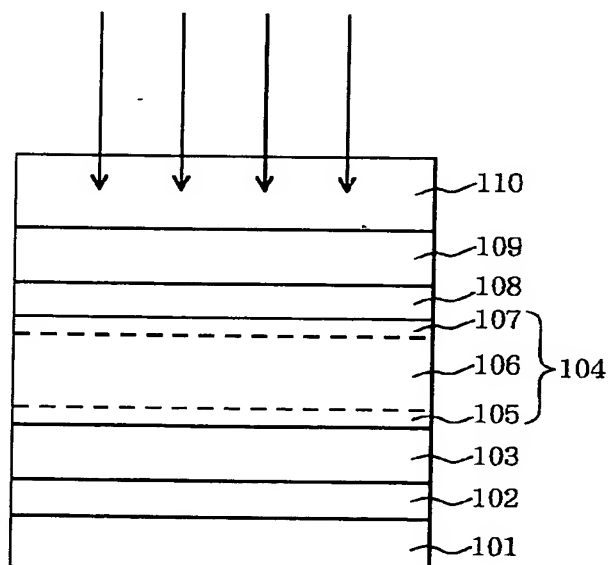
(21) 出願番号	特願平8-351244	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月27日	(72) 発明者	中川 克己 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	岩崎 由希子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】 光起電力素子

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、実用的な構成の太陽電池、すなわち透明な保護層や透明な基板を通して光が入射する太陽電池において、2つの透明電極層を設け、かつ、これらを構成する材料、屈折率および膜厚を限定することにより、透明な保護層又は透明な基板があることに起因する入射光の利用効率の低下を軽減できる光起電力素子を提供する。

【解決手段】 本発明の光起電力素子は、少なくとも光起電力層の光入射側に、第1透明電極層、第2透明電極層、及び、入射光に対して透明な保護層又は透明な基板、を順次設け、前記光起電力素子が最高感度を有する波長 λ の光に対して、前記第1透明電極層の屈折率 n が2.2以上あり、前記第1透明電極層の厚さが $\lambda/4n$ であり、かつ、前記第2透明電極層が GaInNbO _c (a 、 b 、 c は正数)であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも光起電力層の光入射側に、第 1 透明電極層、第 2 透明電極層、及び、入射光に対して透明な保護層又は透明な基板、を順次設け、前記光起電力素子が最高感度を有する波長 λ の光に対して、前記第 1 透明電極層の屈折率 n が 2.2 以上あり、前記第 1 透明電極層の厚さが $\lambda/4n$ であり、かつ、前記第 2 透明電極層が $GaInbO_c$ (a 、 b 、 c は正数) であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項 2】 前記第 2 透明電極層の組成が、 $a=1$ 、 $b=1$ 、 $c=3$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の光起電力素子。

【請求項 3】 前記第 2 透明電極層の厚さが、80nm 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光起電力素子。

【請求項 4】 前記第 1 透明電極層が、 Zn_xInyO_z (x 、 y 、 z は正数) であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 5】 前記第 1 透明電極層の組成が、 $x=2$ 、 $y=2$ 、 $z=5$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 6】 前記透明な保護層が設けてある場合は、前記光起電力層より非光入射側に、裏面電極層を介して、入射光に対して不透明な基板を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 7】 前記透明な基板が設けてある場合は、前記光起電力層より非光入射側に、裏面電極層を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 8】 前記光起電力素子が最高感度を有する波長 λ の光に対して、前記光起電力層の屈折率が 3.2 以上あり、かつ、前記透明な保護層又は前記透明な基板の屈折率が 1.3 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光起電力素子に係る。より詳細には、入射光の利用効率が向上するため、高い光電変換効率がえられる光起電力素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 人類が利用できる電気エネルギー源としては、石油や石炭による発電、原子力による発電、太陽光による発電などが挙げられる。しかし、石油や石炭による発電は、その使用の結果発生する二酸化炭素が、地球の温暖化をもたらすという問題がある。また、原子力による発電は、不測の事故により、さらには正常な運転時に於いてすら放射線の危険が皆無とはいえないため、原子力に全面的に依存していく事は問題が多い。

【0003】 一方、太陽光による発電では、光起電力素子の 1 つである太陽電池が、太陽をエネルギー源としており地球環境に対する影響が極めて少ないので、一層の普及が期待されている。しかし現状に於いては、本格的な普及を妨げているいくつかの問題点がある。中でも変換効率（太陽電池の表面に入射する太陽の輻射のエネルギーの内、電力に変換できるエネルギーの割合）に比べ、製造のコストが高い事は大きな問題点である。

【0004】 このような太陽電池の光起電力層を構成する主な材料としては、例えば単結晶半導体、多結晶半導体、アモルファス半導体が挙げられる。例えば Si や GaAs 等の単結晶半導体を用いた小面積の太陽電池では、変換効率は 24~25% に達しているが、単結晶の基板の製造に多くのエネルギーと時間を要し、また変換効率を向上させるため構造に工夫をこらしているため、製造コストが極端に高くなる。製造が比較的容易な多結晶 Si では、製造コストをかなり下げることができるが、変換効率は小面積のもので 17~18% 程度、実用的な大面積のもので 14~15% 程度と低いレベルにある。製造がさらに容易で低コスト化の可能なアモルファス Si (a-Si と略記) では、変換効率は小面積のもので 12% 程度、大面積のもので 10% 程度とかなり低い値であった。したがって、太陽電池の変換効率の向上とコストの低減とを両立させることは、技術的に難しい課題である。

【0005】 変換効率を向上するためには、入射する太陽の輻射を出来るだけ有効に利用することが大切である。太陽電池の輻射の利用率を決める第 1 の要因は、使用する半導体の光吸収特性であるが、一般にはより長い波長の光まで吸収できる半導体を用いると、出力電圧が低くなる傾向があるため、必ずしも期待通り変換効率が向上しない場合がある。また第 2 の要因としては、半導体の表面における入射光の反射損失の低減を挙げることができる。一般に半導体層は屈折率が大きく、可視光領域では、Si が 3.4、GaAs が 3.6、InP が 3.5、a-Si は作製条件にもよるが 3.2~3.4 程度であり、その表面での光の反射は 30% 程度に達し看過しえない大きさである。この問題を解決する為、半導体層の表面に反射防止層を設ける事が行なわれている。最も簡単な 1 層の反射防止層の場合には、波長 λ の光に対して、外界の屈折率を n_0 、半導体層の屈折率を n_s 、反射防止層の屈折率を n_a 、反射防止層の厚さを d_a とした場合（図 1 参照）、次の 2 式が成り立つとき、無反射となることが知られている。

【0006】

$$n_a = (n_0 \times n_s)^{1/2} \quad \dots \dots (1)$$

$$d_a = \lambda / 4 n_a \quad \dots \dots (2)$$

外界が空気の場合は $n_0 = 1$ であり、例えば半導体層が Si の場合は $n_s = 3.4$ であるから、反射防止層の屈折率 n_a は 1.84 が最適となる。ITO (In_2O_3 を主成分として若干量の SnO_2 を含む) や ZnO は、 n

$a = 1.8 \sim 2.0$ 程度なので、式(1)の条件に適合している。

【0007】また、式(2)の条件に従い、反射防止層の厚さ d_a を $68 \sim 72 \text{ nm}$ とすれば、 $\lambda = 550 \text{ nm}$ の光に対しては事実上無反射となり、可視光領域全体でも、かなり反射率を下げる事ができる。

【0008】さらに、ITOやZnOは、適当な条件で堆積し必要に応じてドーピングすると、比抵抗 ρ を $10 \sim 4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度にまで下げられるので、電極としての機能も併せ持つことができる。それ故、ITOやZnOは透明電極として好適な材料であり、太陽電池に広く用いられている。生産面から考えても、これらの材料は蒸着・スパッタリング等既に確立された方法で堆積でき、しかも厚さ 70 nm 程度であればコスト的にもあまり問題は無い。

【0009】しかしながら、太陽電池は風雨に曝された状態で長期間使用されるため、表面を保護する必要がある。この保護材としては、ガラス板が通常よく用いられるが、特に結晶系の太陽電池では、ウェハをPVA(ポリビニルアセテート)等の透明な接着剤で貼りつけて使用することが多い。また $a\text{-Si}$ の太陽電池の場合は、 $a\text{-Si}$ をガラス基板の上に堆積し、光が基板側から入射するように設計すれば耐候性を確保することができる。またステンレスシートに代表される可撓性基板の上に堆積された太陽電池では、基板の可撓性を生かす為、耐候性のあるフッ素系の樹脂フィルム等で表面を保護する方法が用いられている。

【0010】以下では、材質に依存せず、太陽電池の表面に後から貼りつけるフィルムを保護層と呼ぶことにする。

【0011】ところで、このような保護層を用いると新たな問題が発生する。これらの保護層を構成する材料は、一般に可視光領域で $1.3 \sim 1.6$ 程度の屈折率を有することが多い。例えば半導体層がSiの場合は $n_s = 3.4$ で、外界が保護層の場合には $n_o = 1.5$ なので、再び式(1)に戻って好適な na を算出すると 2.25 となる事が分かる。故に、保護層がある場合は、反射防止層としてITOやZnOを用いるとその屈折率が不適当な為、5%以上の反射損失を生じる。

【0012】一方、屈折率の高い透明材料としては、ZnS ($n_a = 2.3$) や TiO_x ($n_a = 2.2 \sim 2.7$ 、製法に依存する) が知られており、これらを反射防止層として用いるととて、上記問題は原理的に解決できる。しかしこれらの材料は、ITOやZnOに比べてはるかに抵抗が高いため、電極として用いるには不十分である。これらの材料を強いて用いた場合は、密度の高い櫛の歯状のグリッド電極を併用する必要がある。しかし、このグリッド電極を用いた場合は、グリッド電極の影の為、実質的には入射光の利用効率が下がり、入射光の利用が不十分となる傾向があった。また、グリッドの

形成には、スクリーン印刷、パターンニング等の複雑な工程を要することも問題であった。さらに、スパッタリング法で堆積する場合、これらの材料からなるターゲットは抵抗が高いため、大きな堆積速度で形成することが難しく、製造上不都合であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、実用的な構成の太陽電池、すなわち透明な保護層や透明な基板を通して光が光起電力層に入射する太陽電池において、透明な保護層又は透明な基板があることに起因する入射光の利用効率の低下を軽減できる光起電力素子を提供することを目的とする。

【0014】その結果、入射する太陽光を十分有効に利用できるように、高い変換効率を有する光起電力素子の提供が可能となり、太陽光発電の本格的な普及に寄与できる。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の光起電力素子は、少なくとも光起電力層の光入射側に、第1透明電極層、第2透明電極層、及び、入射光に対して透明な保護層又は透明な基板、を順次設け、前記光起電力素子が最高感度を有する波長 λ の光に対して、前記第1透明電極層の屈折率 n が 2.2 以上あり、前記第1透明電極層の厚さが $\lambda/4n$ であり、かつ、前記第2透明電極層が GaInbO_c (a, b, c は正数) であることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】上述したとおり、実用的な構成の太陽電池、すなわち透明な保護層や透明な基板を通して光が入射する太陽電池では、光起電力層の光入射側において、入射光の利用効率を高める対策が必要である。換言すれば、透明電極層は、光の透過を妨げることなしに、その導電性を補う必要がある。

【0017】本発明では、その解決手段として、従来から設けてあった第1透明電極層と、入射光に対して透明な保護層又は透明な基板との間に、適当な材料からなる第2透明電極層を設ける。また本発明者は、第2透明電極層の材料として、R. J. Cava 等によって報告された、 GaInbO_c ($a, b, c > 0$) が適当である事を見いだした [R. J. Cava et al.: Appl. Phys. Lett. 64, 2071 (1994)]。

【0018】以下では、本発明に係る光起電力素子の構成を見いだす際に行った実験、及び GaInbO_c の詳細について述べる。

【0019】(実験1) 本実験では、図4に示した従来の光起電力素子、すなわち光起電力層404と入射光に対して透明な保護層410との間に、1つの透明電極層408が設けられている光起電力素子を作製する際、透明電極層408を構成する材料を変えた。透明電極層408を構成する材料としては、ITOとZn(AI)Sを用

いた。

【0020】以下に示した手順により、透明電極層408がITOの光起電力素子（試料1）を作製した。

【0021】図4の基板401としては、表面を研磨したステンレス基板を用いた。この上にスパッタリング法によって、厚さ200nmのAg膜402を堆積した。さらにその上に同じくスパッタリング法によって、厚さ1000nmのZnO膜403を堆積した。引き続きZnO膜403の表面に、プラズマCVD法にて、アモルファスシリコン（a-Si）を用いた厚さ400nmのpin型の光起電力層404を堆積した。ここで、405はn型半導体層、406はi型半導体層、407はp型半導体層である。さらにその上に市販のITO（Snをドーブした酸化インジウム）ターゲットを用い、スパッタリング法により厚さ70nmのITO膜を堆積し、透明電極層408とした。さらにこの上に厚さ25μmのアクリルウレタン樹脂の保護層410を形成し、光起電力素子（試料1）とした。ここでAg膜402とZnO膜403は、光起電力層404に吸収されなかった光を反射して光起電力層404に再度吸収させるための裏面反射層であり、入射光を効果的に利用する為の別の工

夫である。

【0022】一方、Zn（Al）Sからなる透明電極層408を有する光起電力素子（試料2）は、透明電極層408を、Zn（Al）S膜を市販のAlドーブZnSターゲットを用い、スパッタリング法により形成した点が試料1と異なる。他の点は、試料1と同様とした。

【0023】上述した2つの試料1、2に対して、AM1.5の標準太陽光シミュレーターのもとで、光電変換特性を評価した。表1は、試料1の各特性値を100とし、試料2はその相対値として示した。ここで、Jscの大きさは、主に光起電力層であるa-Siに入射する光を吸収する割合（分光感度）で定まる値である。またFF（曲線因子）は、素子のシリーズ抵抗、特に透明電極408の抵抗で定まる値である。また各試料とも半導体光起電力層404は共通なためVoc（開放端電圧）は同等と考えられるので、Jsc、Voc、FFの積である変換効率は、入射光の利用率と透明電極の抵抗で定まる値である。

【0024】

【表1】

試料	透明電極	Jsc (短絡光電流)	FF (曲線因子)	変換効率
1	ITO	100	100	100
2	Zn (Al) S	105	95	100

上記の式（1）および（2）で説明したとおり、透明電極層408として屈折率が高いZn（Al）Sを用いた方がJscが多い。それにも関わらずFFが低いため、結局変換効率は改善できなかった。これは、Zn（Al）Sの抵抗が高いためであると考えられる。

【0025】（実験2）本実験では、実験1で作製した試料2の問題点を解決するため、Zn（Al）Sからなる第1透明電極層108と、透明な保護層110との間に、第2透明電極層109が設けられている光起電力素子（図1）を作製した。

【0026】その際、厚さを変えた各種の透明導電材料

を、第2透明電極層109として挿入した。第2透明電極層を構成する材料としては、ITO、SnO₂（Sbドーブ）、GaInO₃（Snドーブ）を用いた。

【0027】他の点は、実験1と同様とした。

【0028】作製した一連の試料に対して、AM1.5の標準太陽光シミュレーターのもとで、光電変換特性を評価した。表2は、実験1で作製した試料2の各特性値を100とし、実験2で得られた各試料はその相対値として示した。

【0029】

【表2】

試料名	第2 透明電極層	膜厚 (nm)	J _{sc} (短絡光電流)	FF (曲線因子)	変換 効率
2	無し	—	100	100	100
3-1	ITO	20	98	102	100
3-2	ITO	40	96	104	100
3-3	ITO	60	92	107	98
3-4	ITO	80	91	108	99
3-5	ITO	100	90	110	99
3-6	ITO	120	91	111	101
4-1	Sn(Sb)O ₂	20	99	101	100
4-2	Sn(Sb)O ₂	40	98	102	100
4-3	Sn(Sb)O ₂	60	96	103	99
4-4	Sn(Sb)O ₂	80	95	104	99
4-5	Sn(Sb)O ₂	100	94	105	99
4-6	Sn(Sb)O ₂	120	94	106	100
5-1	GaIn(Sn)O ₃	20	100	101	101
5-2	GaIn(Sn)O ₃	40	99	103	102
5-3	GaIn(Sn)O ₃	60	98	104	102
5-4	GaIn(Sn)O ₃	80	98	106	104
5-5	GaIn(Sn)O ₃	100	98	107	105
5-6	GaIn(Sn)O ₃	120	97	108	105

表2から、試料1または試料2に比べて、有意な変換効率の改善ができたのは、第2透明電極109がGaIn(Sn)O₃を用いた場合だけであることが分かった。特に、GaIn(Sn)O₃の厚さが80nm以上の場合に、大きな効果が得られた。

【0030】(実験3)本実験では、実験2において第2透明電極層として用いたGaIn_aSn_bO_c(a、b、cは正数)の特性について調べた。

【0031】Ga₂O₃粉末、In₂O₃粉末、SnO₂粉末を、等量で10:9:1の割合で混合した後、焼成して作製したターゲットを用意した。このターゲットを用いて、RFスパッタリング法により、ガラス基板(#7059)及びSiウェハ-の上に、厚さ300nm程度のSnがドーピングされたGaIn_aSn_b(Sn)O_cを堆積した。このときのスパッタリング条件は、圧力20mTorr、Ar流量10sccm、基板温度250℃、RFパワー120Wである。

【0032】まず、Siウェハ-上の膜組成を、X線マイクロアナライザ(堀場製作所EMAX-5770)で分析したところ、Ga0.49In0.47Sn0.04O2.9である事が分かった。

【0033】次に、Siウェハ-上に堆積した膜の屈折率を、吸収が無い事を仮定して位相差測定機(ニコンNPDM-1000MK)にて測定した。その結果、波長550nmにおける屈折率は1.62であり、ITOに比べかなり低い値であった。

【0034】また、ガラス基板上に堆積した膜の結晶性を、X線回折装置(理学電機RINT2000)で評価した。その結果、b-Ga₂O₃型の膜構造をしている事が認められた。

【0035】さらに、ガラス基板上の膜のシート抵抗を測ったところ、30Ω/□であった。この値は、同じ厚さのITOの約2倍の値であった。

【0036】この実験3の結果に基づき、上述した実験2の結果は以下のように理解する事ができる。

【0037】実験1で用いた透明電極層408と実験2で用いた第1透明電極層108は、ZnSである。どちらの実験においても、ZnSの屈折率は2.3であり、その厚さは60nmとした。これらの値は、光起電力層404、104(n=3.4)と保護層310、110(n=1.5)との間に設けられる透明電極層として、式(1)および(2)に従って最適化されている。しかし、従来の材料、すなわちITOやSn(Sb)O₂からなる第2透明電極層109が挿入されると、この条件からはずれる為、式(1)および(2)から期待される反射防止効果が損なわれたと思われる。ところが、第2透明電極層109としてGaIn_aSn_b(Sn)O_cを用いた場合は、その屈折率nが1.62とかなり低い値であったので、厚く堆積しても反射防止効果への悪影響が少なく、またGaIn_aSn_b(Sn)O_cは抵抗がかなり低い為、積層することで透明電極全体のシリーズ抵抗が実質的に下がり、両者あいまって変換効率が改善されたも

のと考えられる。

【0038】一方、ITO ($n=2.0$) やSn (Sb) O₂ ($n=1.85$) は屈折率が比較的高いことから、反射防止効果への悪影響が避け難い。さらに、Sn (Sb) O₂ の場合は抵抗も高い。したがって、表2に示すとおり、従来の材料、すなわちITOやSn (Sb) O₂ からなる第2透明電極層109が挿入された場合は、2つの透明電極層を積層しても、変換効率を改善

$$\begin{aligned} n_0 \times n_s &= n_{a1} \times n_{a2} \quad \dots \dots \dots (3) \\ \cos^2 \delta &= [(n_{a2})^2 \times n_0 - (n_{a1})^2 \times n_s] \\ &\quad / (n_{a1} + n_{a2}) \times (n_0 \cdot n_{a2} - n_{a1} \cdot n_s) \quad \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{但し、} \delta &= \pi \times n_{a1} \times d_{a1} / \lambda = \pi \times n_{a2} \times d_{a2} / \lambda \quad \dots \dots \dots (4') \end{aligned}$$

なる条件が満たせると、反射率は2つの波長で0となり広い範囲で反射率を下げるができる。ITOやSn (Sb) O₂ の場合でも、入射光の利用率高めることができるが、この設計法では d_{a1} 、 d_{a2} が規定されてしまうので、透明電極全体のシリーズ抵抗を下げるのが難しかった。一方、本発明では、入射光の有効利用の効果は、式(3)および(4)に比べて劣るが、シリーズ抵抗を下げる余地が大きいため、特にシリーズ抵抗が高くなり易い大面積の太陽電池の効率を改善する際には著しい効果が期待できる。

【0040】以上説明したとおり、本発明によれば実用的な構成の太陽電池、すなわち透明な保護層を通して光が入射する太陽電池において、より高い変換効率を得ることができる。またこれまで述べてきた発明の原理の説明や以下の実施例の説明において分かるように、本発明は、透明な基板上に光起電力層が形成され、この基板を通して光が入射する太陽電池にも適用できる。このとき、光起電力層としては、例えばa-Si、結晶Si、GaAs、InP等の各種材料を自由に選択することが可能であり、本発明は極めて実用性が高い技術である。

【0041】以下では、本発明の実施に好適な太陽電池の代表的な構成について詳しく説明する。

【0042】(入射光に対して不透明な基板を用いた太陽電池) 本発明に係る「入射光に対して不透明な基板を用いた太陽電池」としては、例えば図1に示した金属基板の上に形成されたa-Si太陽電池が挙げられる。

【0043】図1において、101は金属基板、102は裏面電極層、103は透明層、104は光起電力層、108は第1透明電極層、109は第2透明電極層、110は保護層である。光起電力層104は、n型半導体層105、i型半導体層106およびp型半導体層107から構成される。

【0044】基板101としては、各種の金属が用いられる。中でもステンレス板、亜鉛鋼板、クロムメッキ鋼板、ニッケルメッキ鋼板、アルミニウム板、銅板等は、比較的低コストであり好適である。これらの金属板は、

できなかったと考えられる。

【0039】以下では、屈折率の異なる2層の透明電極層を用い、入射光を有効に利用するための考え方を説明する。 n_{a1} を保護層側の透明電極層(図1における第2透明電極層)の屈折率、 d_{a1} をその厚さ、 n_{a2} を光起電力層側の透明電極層(図1における第1透明電極層)の屈折率、 d_{a2} をその厚さする時、

一定の形状に切断して用いても良いし、長尺のシート状の形態で用いても構わない。後者の場合にはロール状に巻く事ができ、各種の層を順次堆積する成膜方法(ロール・ツー・ロール法)が適用できるので連続生産に向き、保管や輸送も容易になる。基板の表面は研磨しても良いが、例えばブライトアニール処理されたステンレス板の様に仕上りの良い場合にはそのまま用いても良い。

【0045】アルミニウム板や銅板のように反射率の高い金属板の場合は、このまま用いても良いが、反射率の低い金属板を用いる場合は、その表面上に、例えばAg、Cu、Alの様な反射率の高い金属を裏面電極層102として堆積し、光起電力層104において吸収されずに透過してきた光を効果的に反射して、光起電力層104に再度吸収させることができる。この裏面電極層102の堆積法としては、例えば、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法、メッキ法等が用いられる。中でもスパッタリング法は、スループットが高く、大面積への堆積が容易で、かつ、堆積された膜の基板への付着も優れているため、使い易い方法である。この成膜方法については、後述する実施例の中でさらに詳細に述べる。また、カソードの内部に磁石を設けプラズマの強度を高めたマグネトロンスパッタリング装置では、堆積速度を高める事ができる。どの方法を用いる場合でも、概ね基板温度(Ts)を高めるにつれて堆積された裏面電極層102の表面の凹凸が発達する傾向がみられる。この凹凸構造は、光起電力層104の中に光を閉じ込めるために有効なテクスチャー構造と呼ばれており、大きなJscを得る技術の一つである。

【0046】裏面電極層102の上には、透明層103が堆積されている。透明層103は必須ではないが、裏面電極層102の金属と光起電力層104が直接接触し反応するのを防止する、万一光起電力素子層104にピンホールが生じた場合でも、過剰なリーク電流が流れるのを防止する等の効果がある。透明層の光の透過率は

般的には高いほど良いが、この条件は光起電力素子層 104 に完全に吸収される波長の光に対してなりたつ必要はない。一方、光起電力層 104 にまったく吸収されない波長の光に対してなりたつ必要もない。例えば、光起電力層 104 が a-Si であれば波長が 600~850 nm の範囲、a-SiGe であれば波長が 650~1000 nm の範囲にある光に対して透過率が高ければ充分である。また透明層は、光起電力層 104 を構成する半導体層のリークによる電流を抑制するため、ある程度抵抗が高い方がよい。一方、透明層の直列抵抗損失は、太陽電池の変換効率に与える影響が無視できる程度に低抵抗であることが望ましいため、透明層の材料としては、例えばITO、ZnO、ZnS、TiO₂等が好適に使用できる。透明層 103 の堆積法としては、例えば、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法等が用いられる。裏面電極層 103 が平滑な場合でも、透明層 103 の表面をテクスチャー構造とする事によって、光起電力層 104 の中への光の閉じ込め効果が生じ、大きな J_{sc}を得る事ができる。

【0047】光起電力層 104 を構成する材料は、a-Si 系の材料以外に、薄膜結晶 Si や CdS/CdTe 系の材料、CdTe/CuInSe₂等のカルコパイライト系の材料等、基板に堆積できる半導体であれば何れであっても構わない。

【0048】図 1 の光起電力層 104 は、3 つの半導体層 105、106、107 から構成されている。105 は、例えば P や As をドーブした a-Si 等からなる n 型半導体層であり、その厚さは通常 10~50 nm 程度である。106 は、a-Si、a-SiGe、a-SiC 等からなる i 型半導体層であり、その厚さは通常 50~1000 nm 程度である。107 は、例えば B、Ga、In をドーブした a-Si、a-SiC、微結晶 (μ C)-Si、 μ C-SiC 等からなる p 型半導体層であり、その厚さは通常 5~20 nm 程度である。この pin の組 (105、106、107) は、一体となって起電力を発生する。

【0049】またこのような pin の組 (セル) を 2 組以上積層することができる。2 組積層した場合 (ダブルセル型と呼ぶ) には、基板側に配置された pin の 1 組 (ボトムセルと呼ぶ) の i 型半導体層には、光の吸収の強い例えば a-SiGe を用い、透明電極層側に配置された pin の 1 組 (トップセルと呼ぶ) の i 型半導体層には、光の吸収は少ないが出力電圧が高い、例えば a-Si、a-SiC を用いることにより、高い変換効率を得られる。

【0050】このようなダブルセル型の光起電力素子や、pin の組を 3 組積層したトリプルセル型の光起電力素子では、最も透明電極層側のセルについて本発明を適用することができる。

【0051】光起電力層 104 の堆積方法としては、実施例 1 で説明する様なプラズマ CVD 法が多用されている。また生産性の高いロール・ツー・ロール法を適用することもできる。ロール・ツー・ロール法による CVD 法については、米国特許 4,492,181 号公報に詳細な内容が記載されている。また光起電力層 104 を高速度で堆積するのに有効なマイクロ波成膜法をロール・ツー・ロール法に適用した技術は、特開平 3-30419 号公報に開示されている。

【0052】本発明に係る透明電極層は、異なる材質の 2 層 108、109 から構成されている。108 は、例えば Zn(AI)S からなる屈折率が高い第 1 透明電極層である。これまでの説明では Zn(AI)S を用いて説明してきたが、別の好適な材料として、Zn_xIn_yO_z (x、y、z>0)、好ましくは Zn₂In₂O₅ をあげる事ができる。Zn_xIn_yO_z (x、y、z>0) は、屈折率 n を 2.4 程度まで高める事ができるうえ、抵抗も低い。また 109 は、Ga_aIn_bO_c (a、b、c>0) からなる第 2 透明電極層である。第 2 透明電極層 109 の機能については、本発明のポイントであり上記 (実験 1)~(実験 3) において詳細に説明した。本発明者の検討によれば、Ga_aIn_bO_c (a、b、c>0) の組成としては、a=1、b=1、c=3 が屈折率 n が最も下がるので好適であるが、1.3>a、b>0.7 程度の変動があっても実用上支障は無い。また抵抗を下げるため、Sn や Ge を Ga+In に対して、1~10%ドーピングする事が好ましい。なお本発明においては簡単のため、特にドーパントの種類を明示する必要がある時以外は、ドーパントを含む物も単に Ga_aIn_bO_c と記す。これらの膜の堆積法としては、(実験 3) で説明した様な必要な金属酸化物粉末を適当な割合で混合・焼成して作製したターゲットを用いたスパッタリング法の他に、GaInSn 合金のターゲットを用い、スパッタリングガスとして Ar に酸素を 10~50%程度加えて堆積した合金膜を酸化してを得るリアクティブスパッタ法を用いても構わない。またこの他にも、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD 法の利用も考えられるが、以下ではもっぱらスパッタリング法 (リアクティブスパッタ法を含む) により説明を行なう。

【0053】保護層 110 は、太陽電池の表面を保護する為に設けられる。保護層 110 にはガラスも使用可能であり、湿気の侵入はほぼ完全に防止できるメリットがある。しかし、金属基板を用いたメリットを生かすためには、保護層 110 としてアクリル樹脂、ポリカーボネイト、フッ素樹脂等のフィルムを利用すると良い。またこれらのフィルムを接着するためには、ポリウレタン樹脂等、PVC (ポリビニルクロライド)、PVA (ポリビニルブチロール)、EVA (エチレンビニルアセテート) 等が使用できる。これらの材料は、概ね可視光に対

して1.3以上の屈折率を有する。

【0054】（入射光に対して透明な基板を用いた太陽電池）本発明に係る「入射光に対して透明な基板を用いた太陽電池」としては、例えば図2に示したガラス基板の上に形成されたa-Si太陽電池が挙げられる。

【0055】図2において、201はガラス基板、202は第2透明電極層、203は第1透明電極層、204は光起電力層、208は透明層（図1の103に相当する）、209は裏面電極層（図1の102に相当する）である。光起電力層204は、p型半導体層205、i型半導体層206およびn型半導体層207から構成される。

【0056】ガラス基板201としては、信頼性の観点からコーニング社製の#7059ガラスのようなアルカリ成分を含まないガラスが好ましいが、アルカリ成分を含むガラスでも表面にSiO₂等のコート層を設けることによって問題なく使用できる。

【0057】本構成の太陽電池では、基板側から光を入射させるようにすれば、特に保護層を設けなくとも、光起電力層を外界から保護することができる。ただし、このようなガラス基板の屈折率は1.4~1.6程度であり、例えばSiからなる光起電力層204に対して従来の透明電極材料では適当な反射防止条件を得ることができない。したがって、金属基板と保護層を用いた太陽電池に対して説明したのと同様の考え方で、第2透明電極層202としては屈折率の低いGaAlInbO_c（a、b、c>0）が、第1透明電極層203としては屈折率の高いZn（Al）S、Zn_xIn_yO_z（x、y、z>0）等が、好適に使用できる。

【0058】光起電力層204を構成する材料は、a-Si系の材料以外に、薄膜結晶SiやCdS/CdTe系の材料、CdTe/CuInSe₂等のカルコパイライト系の材料等、基板に堆積できる半導体であれば何れであっても構わない。

【0059】図2の光起電力層204は、3つの半導体層205、206、207から構成されている。205は、例えばB、Ga、Inをドーブしたa-Si、a-SiC、微結晶（μC）-Si、μC-SiC等からなるp型半導体層である。206は、a-Si、a-SiGe、a-SiC等からなるi型半導体層である。207は、PやAsをドーブしたa-Si等からなるn型半導体層である。このpinの組（205、206、207）は、一体となって起電力を発生する。この場合もタンデムセル、トリプルセルの構成とすることができる。

【0060】図2の208は、図1の透明層103に対応する透明層である。省略もできるが、信頼性の観点からはあった方が望ましい。例えばITO、ZnO、ZnS、TiO₂等を用いることができる。

【0061】図2の209は、図1の裏面電極層102に対応する裏面電極層である。例えばAg、Cu、Al

のような反射率の高い金属が好適に用いられる。

【0062】（結晶からなる基板を用いた太陽電池）本発明に係る「結晶からなる基板を用いた太陽電池」としては、例えば図3に示した結晶Siからなる基板を用いた太陽電池が挙げられる。

【0063】図3において、301は結晶のウェハー、302はn型領域、303はp⁺領域、304は裏面電極層、305は保護ガラス、306は樹脂、307は第1透明電極層、308は第2透明電極層である。

【0064】結晶のウェハー301は、単結晶でも多結晶でも良く、基本的な構成は共通である。弱いp型のウェハーを使用する事が多い。302はn型にドーブされた領域であり、元々のp型の領域との界面にpn接合が形成される。n型へのドーブは、熱拡散やイオン打ち込みによって行なわれる。303は、いわゆるバックサーフェス接合を形成する為のp⁺型領域であり、Alの裏面電極層304からAlを熱拡散させて形成する事が多い。305は保護ガラスであり、これにウェハー301がPVA等の樹脂306で貼りつけられている。ここで用いた保護ガラス305や樹脂306の屈折率は、1.3~1.6程度である。

【0065】したがって、金属基板と保護層を用いた太陽電池に対して説明したのと同様の考え方で、第1透明電極層307としては屈折率の高いZn（Al）S、Zn_xIn_yO_z（x、y、z>0）等が、第2透明電極層308としては屈折率の低いGaAlInbO_c（a、b、c>0）が、好適に使用できる。

【0066】

【実施例】以下では、本発明に係る光起電力素子の一例である太陽電池をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0067】（実施例1）本例では、図5に示した構成の太陽電池において、透明電極層が単層の場合（第1透明電極層508のみある場合）と、透明電極層が2層の場合（第1透明電極層508と第2透明電極層509が両方ある場合）とを作製し、各太陽電池の光電変換特性を調べた。

【0068】透明電極層が単層の場合は、第1透明電極層508として2種類の材料[Zn₂In₂O₅、GaIn（Sn）O₃]を用いた。また、透明電極層が2層の場合、第1透明電極層508はZn₂In₂O₅、第2透明電極層509はGaIn（Sn）O₃とした。

【0069】図5において、501はステンレス基板、502は裏面電極層、503は透明層、504は光起電力層であり504-1がボトムセル、504-2がトップセル、508は第1透明電極層、509は第2透明電極層、510は保護層、511はグリッド電極である。

【0070】以下では、まず透明電極層がZn₂In₂O₅からなる単層の場合について、製造工程の手順にしたがい説明する。

【0071】(1) ステンレス基板501としては、厚さ0.15mmで、10cm角のものを用いた。この基板上に、厚さ100nmのAlをスパッタリング法により堆積し、裏面電極層502とした。

【0072】(2) 裏面電極層502の上に、厚さ1μmのZnOをスパッタリング法により堆積し、透明層503とした。

【0073】工程(1)及び(2)で用いたスパッタリング装置および成膜方法については、後述する。

【0074】(3) 透明層503の形成を終えた基板を、市販の容量結合型高周波CVD装置にセットした。排気ポンプにて、反応容器の排気管を介して、荒引き、高真空引き操作を行った。この時、基板の表面温度は250℃となるよう、温度制御機構により制御した。

【0075】(4) 十分に排気が行われた時点で、ガス導入管よりSiH₄ 50sccm、PH₃/H₂ (1% H₂希釈) 10sccm、H₂ 40sccmを導入し、スロットルバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、高周波電源より50Wの電力を投入した。プラズマは2分間持続させ、n型a-Si層を透明層503の上に堆積した。

【0076】(5) 再び排気をした後に、今度はガス導入管よりSiH₄ 50sccm、GeH₄ 5sccm、H₂ 100sccmを導入し、スロットルバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、高周波電源より50Wの電力を投入し、プラズマは40分間持続させた。これによりi型a-SiGe層をn型a-Si層の上に形成した。

【0077】(6) 再び排気をした後に、今度はSiH₄ 10sccm、BF₃/H₂ (1% H₂希釈) 20sccm、H₂ 100sccmを導入し、スロットルバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、高周波電源より100Wの電力を投入し、プラズマを2分間持続させ、p型μc-Si層をi型a-SiGe層の上に堆積した。

【0078】上記工程(3)～(6)により、1組目のpin (以下ボトムセル504-1と呼ぶ)を堆積した。

【0079】(7) 次いで基板の表面温度を200℃に調整した後、ガス導入管よりSiH₄ 50sccm、PH₃/H₂ (1% H₂希釈) 10sccm、H₂ 40sccmを導入し、スロットルバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、高周波電源より50Wの電力を投入した。プラズマは2分間持続させ、n型a-Si層をボトムセル504-1の上に堆積した。

【0080】(8) 再び排気をした後に、今度はガス導入管よりSiH₄ 50sccm、H₂ 100sccmを導入し、スロットルバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、高周波電源より50W

の電力を投入し、プラズマは30分間持続させた。これによりi型a-Si層をn型a-Si層の上に形成した。

【0081】(9) 再び排気をした後に、今度はSiH₄ 10sccm、BF₃/H₂ (1% H₂希釈) 20sccm、H₂ 100sccmを導入し、スロットルバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、高周波電源より100Wの電力を投入し、プラズマを1分間持続させ、p型μc-Si層をi型a-Si層の上に堆積した。

【0082】上記工程(7)～(9)により、2組目のpin (以下トップセル504-2と呼ぶ)を堆積し、光起電力層504の形成を終えた。

【0083】工程(10)～(11)を説明する前に、これらの工程において、光起電力層504上に第1透明電極層508と第2透明電極層509とを形成する際に用いたスパッタリング装置(図6)について説明する。

【0084】図6は、透明電極層を形成ために用いた装置の模式的な断面図である。この装置では、真空排気可能なチャンバー601の内部に、配管602-1からArガスを供給し、配管602-2から必要に応じて、O₂ガスを供給することができる。また、チャンバー601の内部は、不図示の真空ポンプにより配管603を通して排気できる。基板支持台604には基板501が固定されており、必要に応じてヒーター606で加熱できる。ヒーター606と対向して配置されたターゲット支持台607には、バックングプレート608に張り合わされたターゲット609が固定されている。ターゲット609の表面以外がスパッタリングされないよう、チャンバー601と同電位とされたガード電極610が設けられている。ターゲット609は、必要に応じてターゲット支持台607内に設けられた不図示の水冷機構によって冷却できる。またターゲット支持台607には、電源611が接続され、DCや高周波(RF)の電圧が印加できる。Arおよび必要に応じてO₂を流しながら排気し、チャンバー601内の圧力を所定値に保ちつつ、ターゲット支持台607に電圧を印加することにより、ターゲット609と基板支持台604との間に、プラズマ612が生起される。基板501の上に薄膜を堆積する場合は、電源611から負のDC電圧またはRF電圧を、バックングプレート608を介してターゲット609に印加することにより、ターゲット609の表面がプラズマ中の正に帯電したArイオンによって bombard されるようにする。ターゲット609としては、In₂O₃の粉末とZnOの粉末(各々純度99.99%)を良く攪拌混合した後、ホットプレス法にて圧縮成型したものを用いた。

【0085】(10) ターゲット609がセットされたチャンバー601内に、50sccmのAr、2sccmのO₂を流した。一方、チャンバー601内を配管6

03を通して排気し、排気速度を調整して圧力を10m Torrに保持した。さらに基板温度を200℃に調節した。

【0086】(11) 電源611から-400Vの電圧を、パッキングプレート608を介してターゲット609に印加することにより、プラズマ(不図示)を生起した。この状態で約60秒間放電を維持した後、電圧の印加を止め、トップセル504-2の表面上に、 $Zn_2In_2O_5$ からなる第1透明電極層508を堆積した。波長550nmにおいて反射が極小となるように堆積時間を調整し、第1透明電極層508の厚さを約60nmとした。

【0087】(12) 第1透明電極層508の上に、銀ペーストの間隔10mmで幅500μmの櫛の歯状のグリッド電極511をスクリーン印刷した。さらに、厚さ50μmのアクリルウレタン樹脂からなる保護層510を、セルの裏表に形成し、試料6の作製を終えた。

【0088】透明電極層508が $GaIn(Sn)O_3$

である太陽電池(以下、試料7と呼ぶ)は、 $Zn_2In_2O_5$ のかわりに約100nmの $GaIn(Sn)O_3$ を堆積した点が試料6と異なる。他の点は、試料6と同様とした。

【0089】透明電極層が2層(第1透明電極層508と第2透明電極層509)の太陽電池(以下、試料8と呼ぶ)は、まず試料6と同様に厚さ約60nmの $Zn_2In_2O_5$ からなる第1透明電極層508を堆積した後、試料7と同様に厚さ約100nmの $GaIn(Sn)O_3$ からなる第2透明電極層509を積層して設けた点が試料6および試料7と異なる。他の点は、試料6および試料7と同様とした。

【0090】表3は、本例で作製した一連の試料、すなわち試料6~8に対して光電変換特性を、AM1.5(100mW/cm²)光照射下にて測定した結果である。

【0091】

【表3】

試料名	第1透明電極層 (膜厚: nm)	第2透明電極層 (膜厚: nm)	J _{sc}	FF	変換 効率
6	$Zn_2In_2O_5$ (60)	なし	100	100	100
7	$GaIn(Sn)O_3$ (100)	なし	92	100	92
8	$Zn_2In_2O_5$ (60)	$GaIn(Sn)O_3$ (100)	98	106	104

表3から、単に厚い $GaIn(Sn)O_3$ を使用しただけの試料7は勿論、光学的に透明電極層の屈折率や膜厚を最適化した試料6と比べても、本発明の考え方に従った試料8は変換効率が改善されていることが分かった。

【0092】また本発明の太陽電池は、保護層が両面に被覆されているため、取りだし用の配線を行えば、このまま屋外に設置して使用できるという利点も有する。

【0093】(実施例2) 本例では、図1に示した構成の透明電極層を有する太陽電池を、図7に示した量産に好適なロール・ツー・ロール方式の装置で作製した。実施例1と同様に、本例においても、透明電極層が単層の場合(第1透明電極層108のみある場合)と、透明電極層が2層の場合(第1透明電極層108と第2透明電極層109が両方ある場合)とを作製し、各太陽電池の光電変換特性を比較した。

【0094】透明電極層が単層の場合は、第1透明電極層108として TiO_2 を用いた。また、透明電極層が2層の場合、第1透明電極層108は TiO_2 、第2透明電極層109は $GaIn(Sn)O_3$ とした。

【0095】図1において、101は金属基板、102は裏面電極層、103は透明層、104は光起電力層、108は第1透明電極層、109は第2透明電極層、110は保護層である。光起電力層104は、n型半導体層105、i型半導体層106およびp型半導体層10

7から構成される。

【0096】以下では、まず透明電極層が2層の場合について、製造工程の手順にしたがい説明する。

【0097】(1) 金属基板101としては、幅350mm、厚さ0.2mmのアルミニウムシートを用いた。この基板上に、米国特許4,492,181号公報に記載されているようなロール・ツー・ロール型CVD装置を用いて、シートを連続的に搬送しながら、a-Siからなるn型半導体層105、i型半導体層106、p型半導体層107をこの順に堆積し、光起電力層104とした。すなわち、本例では、図1に示した裏面電極層102と透明層103は形成しなかった。

【0098】(2) 光起電力層104が形成され、巻き取られたシートからなるコイル704を、図7に示したロール・ツー・ロール型のスパッタリング装置のロード室701にセットした。ここで新しいウェブの先端を、堆積が終了しウェブゲート713で挟まれているコイル706の終端と熔接した。

【0099】(3) 次いでロード室701及びアンロード室703を排気した後、ウェブゲート713、714を開き、毎分25cmのスピードで光起電力層104が堆積されたアルミニウムシート705の搬送を開始した。

【0100】(4) 堆積室702に配置された707

は、 TiO_2 堆積用のTiターゲットである。また708は、 GaIn(Sn)O_3 堆積用の GaInSn 合金ターゲットである。また堆積室702には、ガスを供給する配管（不図示）や排気のための配管（不図示）が接続されている。この状態でターゲット707、708にそれぞれArを100sccmと O_2 を100sccmを流した。

【0101】（5）ヒーター710を用いて、シート705が200℃となるように加熱した。

【0102】（6）電源709により各ターゲットにDC電圧を印加し、グロー放電を生起して、光起電力層104が形成されたアルミニウムシート705の上に、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ からなる第1透明電極層108を約60nm、次いで GaIn(Sn)O_3 からなる第2透明電極層109を約120nm堆積した。

【0103】ここでターゲット707、708は共に金属であるが、スパッタの雰囲気中にArと等量の酸素が導入されているので、気相中または堆積表面で酸化が起こり、所望の酸化物の薄膜となる（リアクティブスパッタリング）。

【0104】（7）シートロール704の殆ど全ての部分に、2つの透明電極層の堆積を終えた時点で、ウェブゲート713、714によってウェブを挟み、堆積室702の内部の真空を保ったまま、堆積の終了したコイル

706の取り出しと、新しいロール704の取り付けを行った。本例で用いた装置は、堆積室を大気に曝すことなく、コイルの交換ができることから、不純物による汚染や堆積室各部からの膜剥れを防げるので、生産性を高めることができる。

【0105】（8）この後、透明電極のパターンニング及びグリッド電極の形成を行ってからシートを切断し、さらに保護層としてハードコート層を50μ塗布して、試料10の作製を終えた。

【0106】こうして工程の主要部分を連続的に処理し、量産効果を挙げる事ができた。

【0107】一方、透明電極層が単層の太陽電池（以下、試料9と呼ぶ）は、ターゲット707にTiのターゲットを取り付け、708は使用せずに厚さ60nmの TiO_2 のみを第1透明電極層108として堆積した点が試料10と異なる。他の点は、試料10と同様とした。

【0108】表4は、本例で作製した一連の試料、すなわち試料9、10に対して光電変換特性を、AM1.5（100mW/cm²）照射下にて測定した結果である。

【0109】

【表4】

試料名	第1透明電極層 (膜厚：nm)	第2透明電極層 (膜厚：nm)	J _{sc}	FF	変換 効率
9	TiO_2 (60)	なし	100	100	100
10	TiO_2 (60)	GaIn(Sn)O_3 (120)	104	105	109

表4から、本発明の考え方に従った試料10は、J_{sc}、FFとも改善され極めて高い変換効率を得られることが分かった。

【0110】（実施例3）本例では、図2に示した構成の透明電極層を有する太陽電池を作製した。実施例1と同様に、本例においても、透明電極層が単層の場合（第1透明電極層203のみある場合）と、透明電極層が2層の場合（第1透明電極層203と第2透明電極層202が両方ある場合）とを作製し、各太陽電池の光電変換特性を比較した。

【0111】透明電極層が単層の場合は、第1透明電極層203としてSn(Sb)O₂を用いた。また、透明電極層が2層の場合、第1透明電極層203は $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、第2透明電極層202は GaIn(Sn)O_3 とした。

【0112】図2において、201はガラス基板、202は第2透明電極層、203は第1透明電極層、204は光起電力層、208は透明層、209は裏面電極層である。光起電力層204は、p型半導体層205、i型

半導体層206およびn型半導体層207から構成される。

【0113】以下では、まず透明電極層が2層の場合について、製造工程の手順にしたがい説明する。

【0114】（1）ガラス基板201としては、5cm角のコーニング社の#7059ガラスを用いた（コート層は不図示）。このガラスの表面の屈折率は、1.55であった。このガラス基板201の上に、図6に示したスパッタ装置で、基板温度を350℃とした以外は実施例1に示した作製条件に従い、厚さ200nmの GaIn(Sn)O_3 を堆積し、第2透明電極層202とした。

【0115】（2）工程（1）と同じスパッタ装置で不図示のITOのターゲットを用いて、基板温度が350℃である以外は実験2に示した作製条件で、厚さ約60nmの $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ を堆積し、第1透明電極層203とした。

【0116】（3）2つの透明電極層を形成した基板を、市販の容量結合型高周波CVD装置にセットした。

排気ポンプにて、反応容器の排気管を介して、荒引き、高真空引き操作を行った。この時、基板の表面温度が250℃となるように、温度制御機構により制御した。

【0117】(4)十分に排気が行われた時点で、ガス導入管より、 SiH_4 50 sccm、 PH_3/H_2 (1% H_2 希釈) 10 sccm、 H_2 40 sccmを導入し、スロットルバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、高周波電源より50Wの電力を投入した。プラズマは2分間持続させ、n型a-Si層205を透明電極層203上に堆積した。

【0118】(5)再び排気をした後に、今度はガス導入管より SiH_4 50 sccm、 GeH_2 5 sccm、 H_2 100 sccmを導入し、スロットルバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、高周波電源より50Wの電力を投入し、プラズマは40分間持続させた。これによりi型a-SiGe層206をn型a-Si層205の上に形成した。

【0119】(6)再び排気をした後に、今度はガス導入管より SiH_4 10 sccm、 BF_3/H_2 (1% H_2 希釈) 20 sccm、 H_2 100 sccmを導入し、スロットルバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、高周波電源より100Wの電力を投入し、プラズマを2分間持続させ、p型 $\mu\text{-Si}$ 層207をi型a-Si層206の上に堆積し、光起電力層204の形成を終えた。

【0120】(7)光起電力層204の形成された試料の上に、図6と同様のスパッタリング装置を用いて、厚さ300nmの ZnO からなる透明層208を形成した後、さらに厚さ200nmのAlからなる裏面電極層209を堆積し、試料13の作製を終えた。

【0121】なおここで、透明電極208以降の膜の堆積を行なう場合には、端部に幅3mmのマスキをかけて透明電極を露出させて電極の取りだし部とした(不図示)。

【0122】一方、透明電極層が単層の太陽電池(以下、試料11と呼ぶ)は、2つの透明電極層202、203の代わりに、厚さ約75nmの Sn(Sb)O_2 の第1透明電極層203を用いた点が試料13と異なる。他の点は、試料13と同様とした。

【0123】また、透明電極層が厚い単層の太陽電池(以下、試料12と呼ぶ)は、 Sn(Sb)O_2 からなる第1透明電極層203の厚さを約500nmとした以外は、試料11と同様にして作製した。他の点は、試料13と同様とした。

【0124】表5は、本例で作製した一連の試料、すなわち試料11~13に対して光電変換特性を、AM1.5(100mW/cm²)光照射下にて測定した結果である。

【0125】

【表5】

試料名	第2透明電極層 (膜厚: nm)	第1透明電極層 (膜厚: nm)	J _{sc}	FF	変換 効率
11	なし	Sn(Sb)O_2 (75)	100	100	100
12	なし	Sn(Sb)O_2 (500)	95	106	101
13	GaIn(Sn)O_3 (200)	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_6$ (60)	102	104	106

表5から、 Sn(Sb)O_2 は透明電極材料として広く用いられており、反射による損失が最適化された試料11ではJ_{sc}は比較的大きいが、シリーズ抵抗が高くなる為FFが低下する。また Sn(Sb)O_2 を厚くすると、FFは改善されるが、光学的損失のためJ_{sc}が低下する。一方、本発明の考え方に従った試料13は、入射光の利用率も、シート抵抗も改善されている為、高い変換効率が得られることが分かった。

【0126】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、実用的な構成の太陽電池、すなわち透明な保護層や透明な基板を通して光が入射する太陽電池において、2つの透明電極層を設け、かつ、これらを構成する材料、屈折率および膜厚を限定することにより、透明な保護層又は透明な基板があることに起因する入射光の利用効率の低下を軽減できる光起電力素子がえられる。

【0127】特に、透明電極層として新規な材料を使用

する事により、表面に保護層や基板を設けた場合に、透明電極層の厚さを増して抵抗を下げても、それに伴う光学的な損失が少なく、変換効率の高い光起電力素子がえられる。

【0128】また透明電極層の作製法としては、スパッタリング法等の量産性に富んだ方法が利用できるので、太陽電池の本格的な普及に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る透明電極層を有する光電変換素子であり、不透明な基板と透明な保護層を用いた場合を示した模式的断面図である。

【図2】本発明に係る透明電極層を有する光起電力素子であり、透明な基板を用いた場合を示した模式的断面図である。

【図3】本発明に係る透明電極層を有する光起電力素子であり、結晶からなる基板を用いた場合を示した模式的断面図である。

【図 4】従来の透明電極層を有する光起電力素子の一例を示した模式的断面図である。

【図 5】本発明に係る透明電極層を有する光電変換素子であり、光起電力層がダブルセル型である場合を示した模式的断面図である。

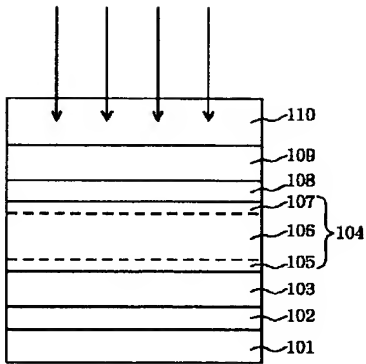
【図 6】本発明に係る透明電極層の堆積に好適なスパッタリング装置の一例を示した説明図である。

【図 7】本発明に係る透明電極層の堆積に好適なロール・ツー・ロール方式のスパッタリング装置の一例を示した説明図である。

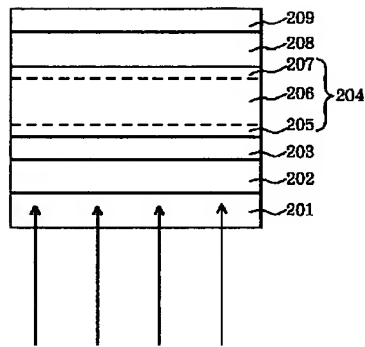
【符号の説明】

- | | | | |
|-----|--------------------|-------|-----------------------|
| 101 | 金属基板、 | 404 | 光起電力層、 |
| 102 | 裏面電極層、 | 405 | n型半導体層、 |
| 103 | 透明層、 | 406 | i型半導体層、 |
| 104 | 光起電力層、 | 407 | p型半導体層、 |
| 105 | n型半導体層、 | 408 | 透明電極層、 |
| 106 | i型半導体層、 | 410 | 保護層、 |
| 107 | p型半導体層、 | 501 | ステンレス基板、 |
| 108 | 第1透明電極層、 | 502 | 裏面電極層、 |
| 109 | 第2透明電極層、 | 503 | 透明層、 |
| 110 | 保護層、 | 504 | 光起電力層、 |
| 201 | ガラス基板、 | 504-1 | ボトムセル、 |
| 202 | 第2透明電極層、 | 504-2 | トップセル、 |
| 203 | 第1透明電極層、 | 508 | 第1透明電極層、 |
| 204 | 光起電力層、 | 509 | 第2透明電極層、 |
| 205 | p型半導体層、 | 510 | 保護層、 |
| 206 | i型半導体層、 | 511 | グリッド電極、 |
| 207 | n型半導体層、 | 601 | チャンバー、 |
| 208 | 透明層、 | 602-1 | Arガスの配管、 |
| 209 | 裏面電極層、 | 602-2 | O ₂ ガスの配管、 |
| 301 | 結晶のウェハー、 | 603 | 排気用の配管、 |
| 302 | n型領域、 | 604 | 基板支持台、 |
| 303 | p ⁺ 領域、 | 606 | ヒーター、 |
| 304 | 裏面電極層、 | 607 | ターゲット支持台、 |
| 305 | 保護ガラス、 | 608 | バックングプレート、 |
| 306 | 樹脂、 | 609 | ターゲット、 |
| 307 | 第1透明電極層、 | 610 | ガード電極、 |
| 308 | 第2透明電極層、 | 611 | 電源、 |
| 401 | ステンレス基板、 | 612 | プラズマ、 |
| 402 | Ag膜からなる裏面反射層、 | 701 | ロード室、 |
| 403 | ZnO膜からなる裏面反射層、 | 702 | 堆積室、 |
| | | 703 | アンロード室、 |
| | | 704 | コイル、 |
| | | 705 | アルミニウムシート、 |
| | | 706 | コイル、 |
| | | 707 | Tiターゲット、 |
| | | 708 | GaInSn合金ターゲット、 |
| | | 709 | 電源、 |
| | | 710 | ヒーター、 |
| | | 713 | ウェブゲート、 |
| | | 714 | ウェブゲート。 |

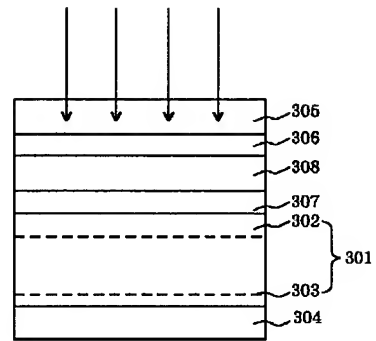
【図1】



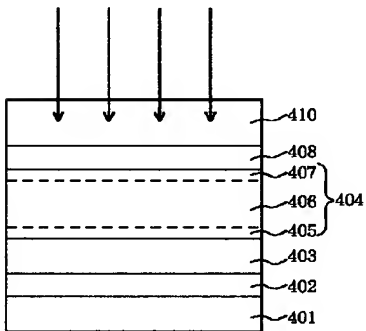
【図2】



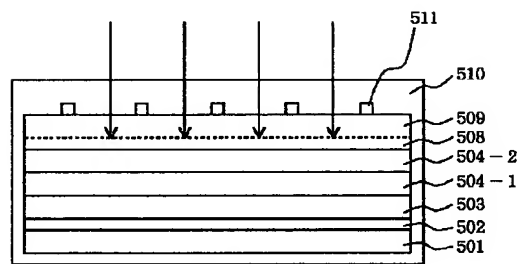
【図3】



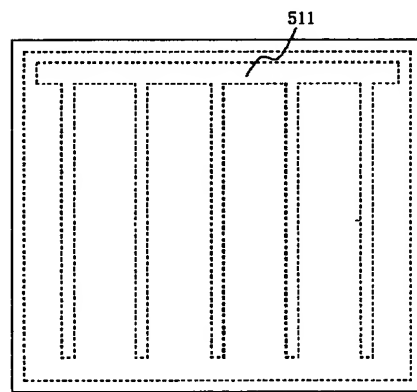
【図4】



【図5】

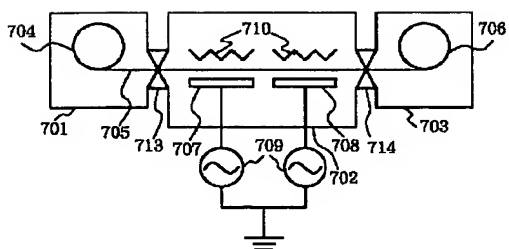


(a)

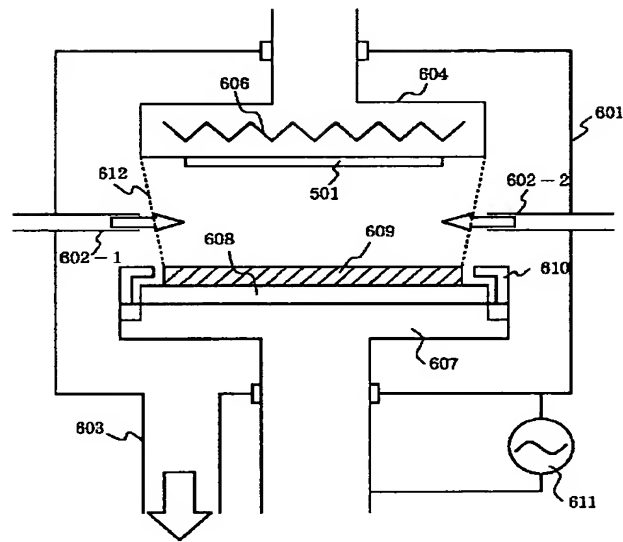


(b)

【図7】



【図 6】



This Page Blank (uspto)